By Ray

UNIVERSITE MOHAMMED V-AGDAL
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE
-RABAT-

Année universitaire: 2010 / 2011
Filières SMP et SMC
module 4 : Chimie Générale
Semestre S1

Contrôle continu d'Atomistique Durée : 1h 30 min

Exercice I : 5 points

1- La série de Bracket du spectre d'émission de l'atome d'hydrogène est caractérisée par $n_i = 4$ et $n_j > 4$.
   a) Calculer la longueur d'onde λ correspondant à une raie de fréquence $\nu = 1{,}65.10^{14}$ Hz.
   b) Déterminer à quelle transition correspond cette raie ?

2- Un rayonnement correspondant à cette **même transition** pour un ion hydrogénoïde, possède une fréquence $\nu' = 4{,}13.10^{15}$ Hz. Déterminer le numéro atomique Z de cet ion.
   On donne : $R_H = 109677\ cm^{-1}$, $c = 3.10^{8}$ m/s.

Exercice II : 5 points

On considère l'atome d'argent : Z(Ag) = 47.

1- Donner sa configuration électronique à l'état fondamental et préciser les électrons de cœur et de valence.
2- Réécrire cette configuration électronique en remplaçant les électrons de cœur par le symbole du gaz rare correspondant. On donne Z(Ne) = 10 ; Z(Ar) = 18 ; Z(Kr) = 36 ; Z(Xe) = 54.
3- Déterminer la configuration électronique d'un élément X situé dans la même période que l'argent et appartenant à la famille de l'azote. Déduire son numéro atomique.
   On donne Z(N) = 7.

Exercice III : 10 points

1- Ecrire la structure électronique à l'état fondamental de l'atome de fer. Z(Fe) = 26.
2- Calculer les charges effectives d'un électron du groupe (4s) et d'un électron du groupe (3d) de l'atome de fer : Z^*_{4s}(Fe) et Z^*_{3d}(Fe).
   Comparer ces deux valeurs et préciser lequel des électrons sera arraché en premier en cas d'ionisation.
3- Déterminer la structure électronique des ions Fe^{+}, Fe^{2+} et Fe^{3+}.
   Quelle est la structure électronique la plus stable parmi les espèces Fe, Fe^{+}, Fe^{2+} et Fe^{3+} ?
4- Calculer l'énergie de l'électron sur la sous-couche 4s dans le cas de l'atome de fer : E_{4s} (Fe) et dans le cas de l'ion Fe^{+} : E_{4s} (Fe^{+})
5- Déduire l'énergie de première ionisation du fer (Fe).

Rappel des règles de Slater

Soit i l'électron considéré, la charge nucléaire effective Z_i^* est donnée par la relation $Z_i^* = Z - \sum \sigma_{j \to i}$

Z est le numéro atomique de l'atome considéré ; $\sigma_{j\to i}$ représente la constante d'écran due aux électrons j autres que i.

On considère les groupes de Slater suivant la disposition spatiale:

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
(1s) ;	(2s2p);	(3s3p) ;	(3d) ;	(4s4p) ;	(4d) ;	(4f) ;	(5s5p) ;	(5d) ;	(5f) ;	(6s6p)…

Les valeurs des différentes constantes d'écran d'un électron du groupe j sur un électron du groupe i ($\sigma_{j\to i}$) sont :

Quand i = j $\sigma_{j\to i} = 0{,}35$ (sauf si i = j = 1s, $\sigma_{j\to i} = 0{,}30$)
Quand i > j $\sigma_{j\to i} = 1$ (sauf si i est sur s ou sur p et Δn = 1, alors $\sigma_{j\to i} = 0{,}85$)
Quand i < j $\sigma_{j\to i} = 0$

L'énergie d'un électron situé sur un niveau n est donnée par la relation : $E_n = (\frac{Z^{*2}}{n^{*2}})E_1$

n* : nombre quantique apparent

n	1	2	3	4	5	6
n*	1,0	2,0	3,0	3,7	4,0	4,2.

Corrigé du contrôle 1 d'atomistique

Exercice I : (5 points)

1- a) Série de Brakett : $n_1 = 4$ et $n_2 > 4$

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{3.10^8}{1{,}65.10^{14}} = 1{,}818182.10^{-6}\,m = 1{,}818182.10^{-6}.10^{10}\,A° = 1{,}818182.10^{4}\,A° = 18181{,}8\,A°$$ (1pt)

Pour l'atome d'Hydrogène :

b) $$\frac{\nu}{c} = \frac{1}{\lambda} = R_H\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)$$ (1pt)

$$\Rightarrow \frac{1}{m^2} = \frac{1}{n^2} - \frac{\nu}{cR_H} = \frac{1}{4^2} - \frac{1{,}65.10^{14}}{3.10^8.10^2.109677} = \frac{1}{16} - \frac{1{,}65.10^{14}}{3.10^8.10^2.109677}$$

$$\Rightarrow \frac{1}{m^2} = \frac{1}{16} - 5{,}01472.10^{-2} = 0{,}0625 - 0{,}0501472 = 0{,}0123528 \Rightarrow m^2 = 80{,}95 \Rightarrow m = 9$$ (1pt)

La transition se fait de m = 9 vers n = 4

2- Pour l'hydrogénoïde de numéro atomique Z : $\frac{\nu'}{c} = \frac{1}{\lambda'} = R_H Z^2\left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{m^2}\right)$ (1pt)

$$\Rightarrow \frac{4{,}13.10^{15}}{3.10^8.10^2} = 109677.Z^2\left(\frac{1}{4^2} - \frac{1}{9^2}\right)$$

$$\Rightarrow 1{,}376667.10^5 = 109677.Z^2(0{,}0625 - 0{,}012346) = 109677.Z^2(0{,}050154) = 5500{,}740258.Z^2$$

$\Rightarrow Z^2 = 25{,}02693 \quad \Rightarrow \quad$ <u>**Z = 5**</u> (1pt)

Exercice II (5pts):

On considère l'atome d'argent, Z(Ag) = 47.

1- Configuration électronique à l'état fondamental :

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{5s^1 4d^{10}}$. (règle des diagonales)

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 \underline{4d^{10} 5s^1}$. (selon n croissant). (1pt)

Electrons de cœur : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6$ (0,5pt)

Electrons de valence : $4d^{10} 5s^1$ (0,5pt)

2- On remplace les électrons de cœur par le symbole du gaz rare correspondant :

[Kr] $\underline{4d^{10} 5s^1}$. (0,5pt)

3- * L'élément X appartient à la même période que l'argent. Ag appartient à la cinquième période : n = 5. Donc l'élément X appartient également à la 5ème période. (0,5pt)

* L'élément X appartient à la même famille que l'azote, Z(N) = 7 de configuration électronique : $1s^2\underline{2s^22p^3}$. (0,25pt).

N appartient à la famille VA, sa couche de valence est de type ns^2np^3 (0.25pt)

L'élément X à une couche de valence de type ns^2np^3 avec n = 5 donc X a une structure électronique de valence : $5s^25p^3$ (0,5pt).

En appliquant la règle des diagonales, la configuration électronique de l'élément X est : $1s^22s^22p^63s^23p^63d^{10}4s^24p^64d^{10}\underline{5s^25p^3}$. (0,5pt)

En comptant le nombre d'électrons situés sur toutes les orbitales on trouve 51 électrons donc le numéro atomique est : Z = 51. (0,5pt)

Exercice III :

1- Structure électronique à l'état fondamental de l'atome de fer. Z(Fe) = 26.

$1s^22s^22p^63s^23p^6\underline{4s^23d^6}$. d'après Klochkovski (0,5pt)

$1s^22s^22p^63s^23p^6\underline{3d^64s^2}$. selon n croissant (0,5pt)

2- **<u>Groupe (4s)</u> : Z*$_{4s}$ (Fe)**

Disposition spatiale : $(1s^2)(2s^22p^6)(3s^23p^6)(3d^6)(4s^2)$. (0,5pt)

$$Z^*_{4s}(Fe) = Z - \left[\sigma_{4s\to4s} + 6\sigma_{3d\to4s} + 8\sigma_{3s3p\to4s} + 8\sigma_{2s2p\to4s} + 2\sigma_{1s\to4s}\right] = \quad (0,5pt)$$

$$Z^*_{4s}(Fe) = 26 - [1(0,35) + 6(0,85) + 8(0,85) + 8(1) + 2(1)] = 26 - 22,25 = 3,75 \quad (0,5pt)$$

<u>Groupe (3d)</u> : Z*$_{3d}$ (Fe)

$$Z^*_{3d}(Fe) = Z - \left[5\sigma_{3d\to3d} + 8\sigma_{3s3p\to3d} + 8\sigma_{2s2p\to3d} + 2\sigma_{1s\to3d}\right] = \quad (0,5pt)$$

$$Z^*_{3d}(Fe) = 26 - [5(0,35) + 8(1) + 8(1) + 2(1)] = 26 - 19,75 = 6,25 \quad (0,5pt)$$

<u>Comparaison de ces deux valeurs</u> : Z^*_{4s} (Fe) < Z^*_{3d} (Fe). La force d'attraction du noyau sur l'électron du groupe 4s est inférieure à la force d'attraction du noyau sur l'électron du groupe 3d. L'électron du groupe 4s partira avant l'électron du groupe 3d lors d'une ionisation. (0,5pt)

3- Structure électronique des ions Fe^+, Fe^{2+} et Fe^{3+}.

Fe^+ : $1s^22s^22p^63s^23p^6\underline{3d^64s^1}$. (0,5pt)

Fe^{2+}: $1s^22s^22p^63s^23p^6\underline{3d^64s^0}$. (0,5pt)

Fe^{3+}: $1s^22s^22p^63s^23p^6\underline{3d^5}$. (0,5pt)

Structure électronique la plus stable parmi les espèces Fe, Fe^+, Fe^{2+} et Fe^{3+} est celle de l'ion Fe^{3+} ; car la sous-couche 3d est à moitié remplie. (0,5pt)

4- Calcul de : E_{4s}(Fe) et $E_{4s}(Fe^+)$

Disposition spatiale de Fe: $(1s^2)(2s^2 2p^6)(3s^2 3p^6)(3d^6)(4s^2)$

$$E_{4s}(Fe) = \left(\frac{Z_{4s}^{*2}(Fe)}{n^{*2}}\right)E_{1H} = \frac{(3,75)^2}{(3,7)^2}(-13,6) = -13,97eV \quad (0,5pt)$$

Disposition spatiale de Fe^+: $(1s^2)(2s^2 2p^6)(3s^2 3p^6)(3d^6)(4s^1)$.

$$E_{4s}(Fe^+) = \left(\frac{Z_{4s}^{*2}(Fe^+)}{n^{*2}}\right)E_{1H}$$

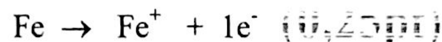
Calculons $Z^*_{4s}(Fe^+)$:

$$Z_{4s}^*(Fe^+) = Z - \left[6\sigma_{3d\to 4s} + 8\sigma_{3s3p\to 4s} + 8\sigma_{2s2p\to 4s} + 2\sigma_{1s\to 4s}\right] = \quad (0,5pt)$$

$$26 - [6(0,85) + 8(0,85) + 8(1) + 2(1)] = 26 - 21,9 = 4,1 \quad (0,5pt)$$

$$E_{4s}(Fe^+) = \left(\frac{Z_{4s}^{*2}(Fe^+)}{n^{*2}}\right)E_{1H} = \frac{(4,1)^2}{(3,7)^2}(-13,6) = -16,70eV \quad (0,5pt)$$

5- Energie de première ionisation du fer (Fe) :



$$Fe \rightarrow Fe^+ + 1e^- \quad (0,25pt)$$

$$I_1 = E(Fe^+) - E(Fe) \quad (0,25pt)$$

$$E(Fe) = 2E_{1s} + 8E_{2s2p} + 8E_{3s3p} + 6E_{3d} + 2E_{4s}(Fe) \quad (0,5pt)$$

$$E(Fe^+) = 2E_{1s} + 8E_{2s2p} + 8E_{3s3p} + 6E_{3d} + 1E_{4s}(Fe^+) \quad (0,5pt)$$

$$I_1 = E(Fe^+) - E(Fe) = 1E_{4s}(Fe^+) - 2E_{4s}(Fe) = -16,70 - 2(-13,97) = +11,24eV \quad (0,5pt)$$